文章编号：1001-3555(2014)04-0344-07

助剂 Mn 对 CO_2 加氢制二甲醚 CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 催化剂的结构和性能影响

张雅静，李德豹，姜 丹，朱 园，吴 渝，张素娟，王康军，吴 静*
（沈阳化工大学 化学工程学院，辽宁 沈阳 110142）

摘要： 以无水乙醇为溶剂，草酸为沉淀剂，采用悬浮共沉淀法，一步合成 Mn 改性的 CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 双功能催化剂. 并研究了该催化剂在 CO_2 加氢合成二甲醚反应中的催化性能，考察了助剂锰的添加量对催化剂性能的影响，并采用 XRD、BET、TPR、NH_3-TPD 和 XPS 对催化剂结构进行表征. 结果表明，双功能催化剂性能与助剂锰的添加量有密切联系，适量锰的加入可提供合适的表面酸性，提高二甲醚的选择性，降低副产物 CO 的选择性. 表征结果表明，加入 Mn 可以促进 CuO 的分散，并降低 CuO 的还原温度，增加催化剂的比表面积，提高 Cu^+/Cu^0 比，从而能促进 CO_2 的转化，有利于提高催化剂的活性.

关键词： 助剂；二甲醚；二氧化碳加氢；CuO-ZnO-ZrO_2/ HZSM-5
中图分类号： TQ 426；O643.3 **文献标志码：** A

二甲醚(DME)是生产多种化工产品的重要原料[1-2]，同时，它还是一种清洁、环保的新型燃料，具有其他产品不可替代的综合优势：DME 的碳烟排放和微粒排放为零，没有加速烟尘，发动机氮氧化物、微粒、一氧化碳、非甲烷碳氢和醛类有害物排放都低于世界上最严格的美国加州排放标准[3]. CO_2 是自然界中丰富的碳资源，是大气中不可或缺的重要组分. 但是，由于工业生产的迅速发展，过量的 CO_2 被排放到大气中，引发了全球性的环境问题. 减少大气中 CO_2 的方法，除了减排外，还可以对 CO_2 进行转化利用[4]. CO_2 加氢合成二甲醚(DME)是 CO_2 综合利用的有效途径，不但可以打破热力学平衡对 CO_2 加氢合成甲醇反应的限制，而且可以制备出二甲醚. CO_2 加氢一步合成二甲醚反应的催化剂主要是由合成甲醇及甲醇脱水的催化剂进行复合，形成的双功能催化剂. 合成甲醇的催化剂是在合成气($CO+H_2$)制甲醇催化剂上发展起来的，主要为 Cu-Zn 基催化剂[5-7]；甲醇脱水的催化剂主要有 γ-Al_2O_3、硅铝分子筛、复合氧化物、SAPO 类分子筛和杂多酸等[8-9]. 甲醇合成组分应用最广泛的是 CuO-ZnO-Al_2O_3 催化剂，但是此催化剂对 CO_2 加氢合成二甲醚的催化性能较差，这是因为 Al_2O_3 具有较强的亲水性，合成甲醇及甲醇脱水过程中会产生水分子会吸附在 Al_2O_3 上，进而影响催化剂的活性. 最近，研究者发现 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂比 CuO-ZnO-Al_2O_3 具有更好的 CO_2 加氢性能[10]. 至于甲醇脱水组分，文献报道结果表明，HZSM-5 比 γ-Al_2O_3 更具优势，因为前者的活性温度较低(473-543K)，这对甲醇合成反应热力学上较为有利；另外，CO_2 加氢直接合成 DME 的过程产生的水分子会强吸附在 γ-Al_2O_3 的 L 酸位上，阻碍 DME 形成；而 HZSM-5 为疏水性，且酸性位主要为 B 酸，因而水对其性能影响较小[11]. 因此 CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 被认为是 CO_2 加氢直接合成 DME 的最有前景的催化剂之一. 尽管如此，由于 CO_2 分子不容易活化，CO_2 加氢直接合成 DME 反应中，CO_2 的转化率还不高(一般小于 30%). 目前，研究者主要在添加助剂、改进催化剂结构、开发新的制备方法、优化反应条件和反应器床层布置等几个方面提高催化剂的活性[12]. 赵彦巧等[13-14]研究了共沉淀法制备甲醇合成组分过程中沉淀剂、沉淀顺序、铜/锌比和甲醇合成与脱水组分的复合方法等因素对 CuO/ZnO/ZrO_2/HZSM-5 催化性能的影响；研究结果表明，采用并流共沉淀法制备 CuO-

收稿日期： 2014-04-03；**修回日期：** 2014-06-18.
基金项目： 辽宁省教育厅项目(No. L2013161)；辽宁省科技厅工业攻关项目(No. 2007223016).
作者简介： 张雅静(1979-)，女，讲师，博士. yjzhang2009@163.com.
* 通讯联系人，吴静，024-89383902；wujing7275@163.com.

ZnO-ZrO_2 组分，其中（CuO）：（ZnO）：（ZrO_2）质量比为 3：6：1，脱水组分为 HZSM-5 分子筛（硅铝比为 25），并将双组分以 2：1 进行机械混合，得到的催化剂具有一定的催化性能：在 260 ℃、3.0 MPa 和 H_2/CO_2 为 3 的条件下，CO_2 转化率为 26.5%，二甲醚选择性为 26%，二甲醚收率为 6.9%. 孙鲲鹏等[15]研究发现 Pd 修饰的 CuO-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2/HZSM-5 双功能催化剂可以极大的提高二甲醚的选择性，在 200 ℃、3.0 MPa 和空速为 1 800 h^{-1} 的条件下，CO_2 转化率为 18.67%，二甲醚选择性为 73.56%. Bonura 等[16]研究了固定床反应器中，不同的反应器床层构型对 CuO/ZnO/ZrO_2/HZSM-5 催化性能的影响，研究结果表明物理混合的催化剂对 CO_2 加氢直接合成 DME 反应具有较优的催化性能，在 240 ℃、3.0 MPa 下，总甲醇收率为 430 $g \cdot kg_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$. 张素娟等[17]采用固态研磨-燃烧法和机械混合法制备了 CuO-ZnO-ZrO_2/ HZSM-5CO_2 加氢一步合成二甲醚双功能催化剂，固定床反应器，在反应温度 270 ℃、压力为 3.0 MPa、空速 4 200 h^{-1} 条件下，CO_2 单程转化率为 24.8%、二甲醚（DME）的选择性和收率分别为 35.3% 和 8.7% . 文献报道中发现加入 La、Y、Ga、Si、Ti、Pd 等助剂可以提高催化剂的性能[18]. 对于 Mn 助剂，也有研究者进行了研究，吴瑛等[19]采用 MnO_2 对 CO_2 加氢合成甲醇催化剂 Cu/Zn/Al_2O_3 的改性作用进行研究，发现 MnO_2 可以提高 CuO 的分散度，增大催化剂的表面积，进而改善催化剂的性能. 但是，助剂 Mn 对 CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 催化剂结构、性能以及作用机理的研究尚未报道. 我们在前期工作基础上，研究助剂 Mn 对 CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 催化剂 CO_2 加氢直接合成 DME 催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 Cu、Zn、Zr、Mn 的硝酸盐配制成乙醇溶液 A，使满足 CuO：ZnO：ZrO_2 = 25：20：1（质量比），将草酸溶解在乙醇中配成溶液 B（草酸与金属盐的质量比为 2：1），在 60 ℃的水浴中，剧烈搅拌下，将溶液 A 和溶液 B 并流共沉淀在 HZSM-5 分子筛（硅铝比为 50）配成的乙醇悬浮液中，滴定终点 pH 为 4，老化 2 h，加热将乙醇蒸干，然后在烘箱中 100 ℃干燥 12 h，再放入马弗炉中 400 ℃焙烧 4 h，取出压片，筛选粒径 0.90 ~ 0.45 mm 备用. Mn 改性的 CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 催化剂分别编号为 CZZMn$_x$H（x 代表 MnO_2/ MnO_2-CuO-ZnO-ZrO_2%），MnO_x-CuO-ZnO-ZrO_2：HZSM-5 = 2：1（质量比）.

1.2 催化剂的评价

催化剂的评价在高压固定床管式反应器中进行，取催化剂 2.0 mL 装入反应管正中部，常压下通入体积比 9：1 的 N_2/H_2 混合气，在 300 ℃下还原 3 h. 还原完成后，切换为体积比为 1：3 的 CO_2/H_2 反应气，空速为 4 200 h^{-1}，在 3.0 MPa 的压力，270 ℃的温度下反应. 反应产物和尾气分析采用北分瑞利公司 SP-2100A 型气相色谱仪，CO，CO_2 采用 TCD 检测器检测（GDX-101 串联 Porapak T 色谱柱），CH_4，CH_3OH 和 CH_3OCH_3 采用 FID 检测器（Porapak Q 色谱柱）.

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射（XRD）测量采用 Rigaku D/max 2500pc 型 X 射线衍射仪，Cu 靶，Kα 射线，管电压 50 kV，管电流 250 mA. 比表面积（BET）测定在 Quantachrome Autosorb 1-C 全自动物理化学吸附仪上进行，吸附质为 N_2，吸附温度为液氮温度. 氢气程序升温还原（H_2-TPR）在先权公司的 TP5000 型多功能吸附仪上进行，称取 0.05 g 催化剂样品装入石英玻璃管中，400 ℃下通入 N_2（30 mL/min）吹扫 30 min，降至室温切换成 H_2：N_2 = 1：9 的标准混合气（30 mL/min），以 10 ℃/min 升温至 500 ℃. 氨气程序升温脱附（NH_3-TPD）在康塔公司化学吸附仪上进行，称取 0.10 g 催化剂样品装入石英玻璃管中，通入 N_2（30 mL/min），在 400 ℃条件下吹扫 1 h，降至室温，连续通入 NH_3 气吸附 30 min，切换成 N_2（30 mL/min）吹扫 1 h，然后以 10 ℃/min 升温至 600 ℃. 采用 X 射线光电子能谱（XPS，Thermo ESCALAB 250，Al 靶）表征催化剂的表面化学状态. 催化剂样品中金属 Cu 的表面分散度由 N_2O 的滴定法测定[20].

2 结果与讨论

2.1 催化剂的性能评价结果

不同 Mn 量改性的 CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 催化剂上 CO_2 加氢合成二甲醚的实验结果见表 1. 由表 1 可见，和未改性的 CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 催化剂（CZZMn$_0$H）相比，改性催化剂的 CO_2 加氢一步合成二甲醚催化性能均有提高. 随着 Mn 加入量逐渐增

大，CO_2 的转化率、二甲醚的选择性和收率均呈现峰形变化趋势. 当 Mn 加入量为 1% 时，双功能催化剂具有较好催化性能，CO_2 的转化率达 33.4%，二甲醚选择性和收率分别达 57.5% 和 19.2%.

表 1 不同量 Mn 改性 CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 催化剂的物理及催化性能

Table 1 The physical and catalytic properties of Mn modified CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 catalysts

Catalyst	d_{CuO}[a] /nm	D_{Cu}[b] /%	d_{ZnO}[c] /nm	Conversion of CO_2/%	Selectivity/%		Yield /%	
					DME	CH_3OH	CO	DME
$CZZMn_0H$	11.3	10.1	7.21	28.9	55.1	12.9	32.0	15.9
$CZZMn_{0.5}H$	10.0	11.6	6.53	30.3	56.0	13.3	30.7	17.0
$CZZMn_1H$	9.50	12.2	6.32	33.4	57.5	12.6	29.9	19.2
$CZZMn_2H$	9.80	10.3	5.11	28.9	50.1	12.8	37.1	14.5

a. d_{CuO}: the average crystalline size of CuO, determined by diffraction spectra at 2θ=38.7° for CuO;

b. D_{Cu}: the dispersion of copper, determined by nitrous oxide titration method;

c. d_{ZnO}: the average crystalline size of ZnO, determined by diffraction spectra at 2θ=31.7° for ZnO.

2.2 催化剂的 XRD 表征结果

不同量 Mn 改性的 CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 催化剂 XRD 谱图见图 1. 所有的催化剂 XRD 图中，在 2θ 为 8° 和 23° 附近出现 HZSM-5 分子筛的特征峰，表明分子筛在复合过程中，晶体结构保持完好. 催化剂在衍射角 2θ = 35.4°、38.7°、48.7°、58.2°、61.5° 和 66.2° 的衍射峰分别对应 CuO 的特征衍射峰，这与 PDF 卡片号 80-1917 相一致. 在衍射角 2θ = 31.7°、34.3°、36.3°、47.7°、62.4° 和 68.1° 分别对应 ZnO 的特征衍射峰(PDF No. 65-3411). 所有催化剂中均没有出现 ZrO_2 和 MnO_x 的特征衍射峰，这说明此两种氧化物高度分散在催化剂中. 由图 1 还可以看出，随着 Mn 加入量增大，CuO 和 ZnO 的衍射峰强度明显减弱，表明其结晶度降低、分散性提高，同时衍射峰宽化，说明晶粒尺寸减小. CuO 和 ZnO 的晶粒尺寸见表 1. 随着 Mn 加入量增大，CuO 的晶粒尺寸先减小，后增大；而 ZnO 的晶粒尺寸一直减小.

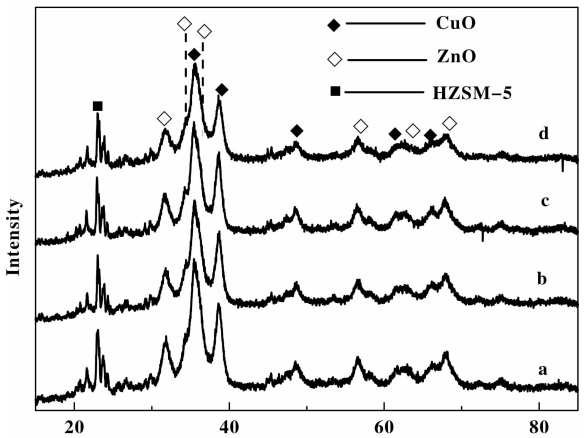

图 1 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the catalysts with different Mn content

(a) $CZZMn_0H$; (b) $CZZMn_{0.5}H$; (c) $CZZMn_1H$; (d) $CZZMn_2H$

2.3 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径表征结果

不同催化剂的 BET 比表面积、孔容和平均孔径见表 2. 从表 2 可以看出，随着 Mn 加入量增大，双功能催化剂的比表面积逐渐增大，这有利于活性组分在催化剂表面的分散. 和未添加 Mn 的催化剂相比，催化剂的总孔容、平均孔直径均降低. Mn 改性催化剂的微孔孔容变化很小，介孔孔容减小，这是因为催化剂的微孔主要是 HZSM-5 分子筛贡献，而介孔孔容主要由甲醇合成组分贡献. 此实验结果说明 Mn 改性主要对甲醇合成组分的孔结构影响较大.

2.4 催化剂的 H_2-TPR 表征结果

不同量 Mn 改性和未改性的 CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 催化剂的 TPR 图见图 2. 未加入 Mn 的催化剂 TPR 曲线(a)，只有一个 CuO 还原峰，峰顶温度在 251 ℃，说明催化剂中只有一种 CuO 物种. 加入 Mn 改性后，催化剂中的氧化铜具有两个还原峰，分别在 240 和 260 ℃ 附近. 为了确认 MnO_x 的还原峰是否与 CuO 的还原峰重叠，样品 MnO_x-ZnO-ZrO_2/HZSM-5(未加 CuO 组分，其他组成与 $CZZMn_2H$ 相同)在同样条件下进行 TPR 测试，其结果见图 2(曲线 e)，由图可见，该样品没有明显的还原峰；但从插图 B 可以看出，其在 285 ℃ 以上存

表 2 不同催化剂的 BET 比表面积、孔容和平均孔径

Table 2 Specific surface areas (BET), pore volume and average pore diameters of the catalysts with different Mn content

Catalysts	S_{BET} /($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_1(Micropore volume) /($mL \cdot g^{-1}$)	V_2(Mesopore volume) /($mL \cdot g^{-1}$)	V(Total pore volume) /($mL \cdot g^{-1}$)	D(Average pore diameter) /nm
$CZZMn_0H$	135.4	0.059	0.35	0.41	12.0
$CZZMn_{0.5}H$	139.1	0.061	0.23	0.29	8.35
$CZZMn_1H$	141.0	0.062	0.31	0.37	10.4
$CZZMn_2H$	142.8	0.062	0.26	0.32	8.96

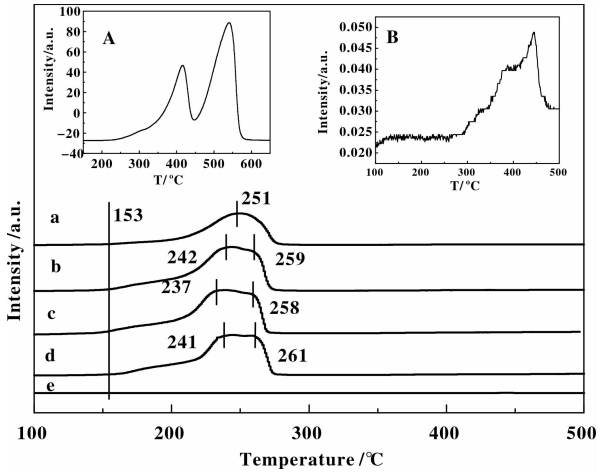

图 2 Mn 改性的催化剂的 TPR 图

Fig. 2 TPR curves of the catalysts with different Mn content

(a) $CZZMn_0H$; (b) $CZZMn_{0.5}H$; (c) $CZZMn_1H$; (d) $CZZMn_2H$; (e) $ZZMn_2H$;

illustration: (A) MnO_x (B) $ZZMn_2H$ 的 TPR 图

在还原峰，耗氢量非常小. 为了对比，我们采用同样方法制备 MnO_x 样品，其 TPR 曲线见插图 A，从图中可以看到 215 ~ 580 ℃出现两个明显的还原峰. 因此，对于 Mn 改性催化剂其 TPR 曲线上的还原峰主要为 CuO 的还原峰. 加入 Mn 改性后，催化剂中的氧化铜具有两个还原峰，这说明催化剂中的 CuO 以两种状态存在于催化剂中，低温峰是催化剂表面上高分散态 CuO 的还原峰，而高温峰是催化剂体相中 CuO 的还原峰[21]. 其中低温峰为一较宽化的峰，其肩峰始于 153 ℃左右，两主峰顶叠加于 240 ~ 260 ℃区域内，说明催化剂中的部分表面 CuO 体相 CuO 还原温度较为接近. 另外，随着加入 Mn 量增大，CuO 还原峰的温度先减小，后增大，这表明其含量还影响了 CuO 的还原温度. 催化剂 $CZZMn_1H$ 具有较低的还原温度，虽然其温度变化不大，但是其规律性变化趋势说明 Mn 改性催化剂可以在一定程度上提高 CuO 的分散度，降低了催化剂的还原温度，提高了催化剂的活性，这也许是加入 Mn 助剂后的催化剂具有较大 CO_2 转化率的原因之一. 催化剂的 TPR 结果与表 1 中 CuO 的分散度结果一致.

2.5 催化剂的 NH_3-TPD 表征结果

催化剂的酸性位是甲醇脱水的活性中心，酸性的强度和酸性位的数量以及分布情况都会影响催化剂的脱水效果. 不同 Mn 改性的 CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 催化剂以及 HZSM-5 分子筛的 NH_3-TPD 表征结果见图 3. 从图 3 中可以看出，HZSM-5 具有两种酸性位，其中 188 ℃的脱附峰对应着弱酸中心，383 ℃的脱附峰对应着强酸中心. 而 CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 催化剂在 129 ℃，192 ℃，260 ℃，352 ℃出现 4 个氨脱附峰，其中 129 ℃峰为催化剂物理吸附的脱附峰，另外 3 个脱附峰分别对应着 HZSM-5 的弱酸、中强酸和强酸中心[22]. 与 $CZZMn_0H$ 催化剂相比，加入 Mn 改性的催化剂弱酸中心位置几乎不变，但中强酸中心和强酸中心随着 Mn 含量的增加而逐渐向高温移动，说明其酸性增强. 且随着 Mn 增加，中强酸脱附峰分布先逐渐变

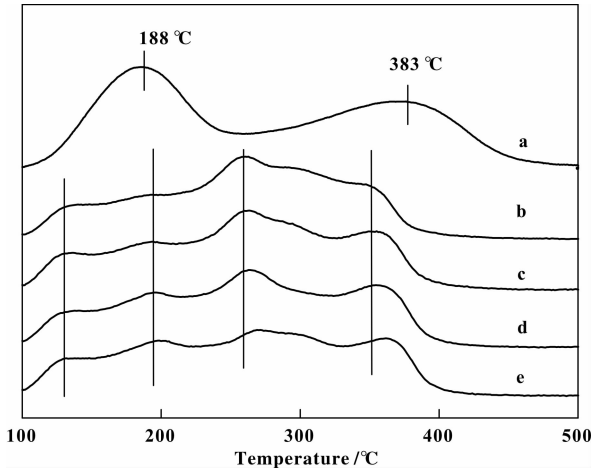

图 3 不同催化剂的 NH_3-TPD 谱图

Fig. 3 NH_3-TPD curves of the catalysts with Mn content

(a) HZSM-5 (b) $CZZMn_0H$; (c) $CZZMn_{0.5}H$; (d) $CZZMn_1H$; (e) $CZZMn_2H$

窄后分散，在 $CZZMn_1H$ 上变得最窄，说明其中酸性位分布集中. 结合表 1 实验结果，可以看出合适的酸性可有效提高二甲醚的选择性.

2.6 催化剂的 XPS 表征结果

采用 X-光电子能谱对 $CZZMn_0H$ 和 $CZZMn_1H$ 催化剂表面化学状态进行研究，XPS 表征结果见图 4. 由图 4 可以看出，焙烧后的 $CZZMn_0H$ 催化剂 Cu $2p_{3/2}$ 峰结合能出现在933.2eV，且在942.1eV 存在一个特征卫星峰；Cu $2p_{1/2}$ 峰结合能出现在 953.6 eV，且在 961.9 eV 存在一个特征卫星峰. 这

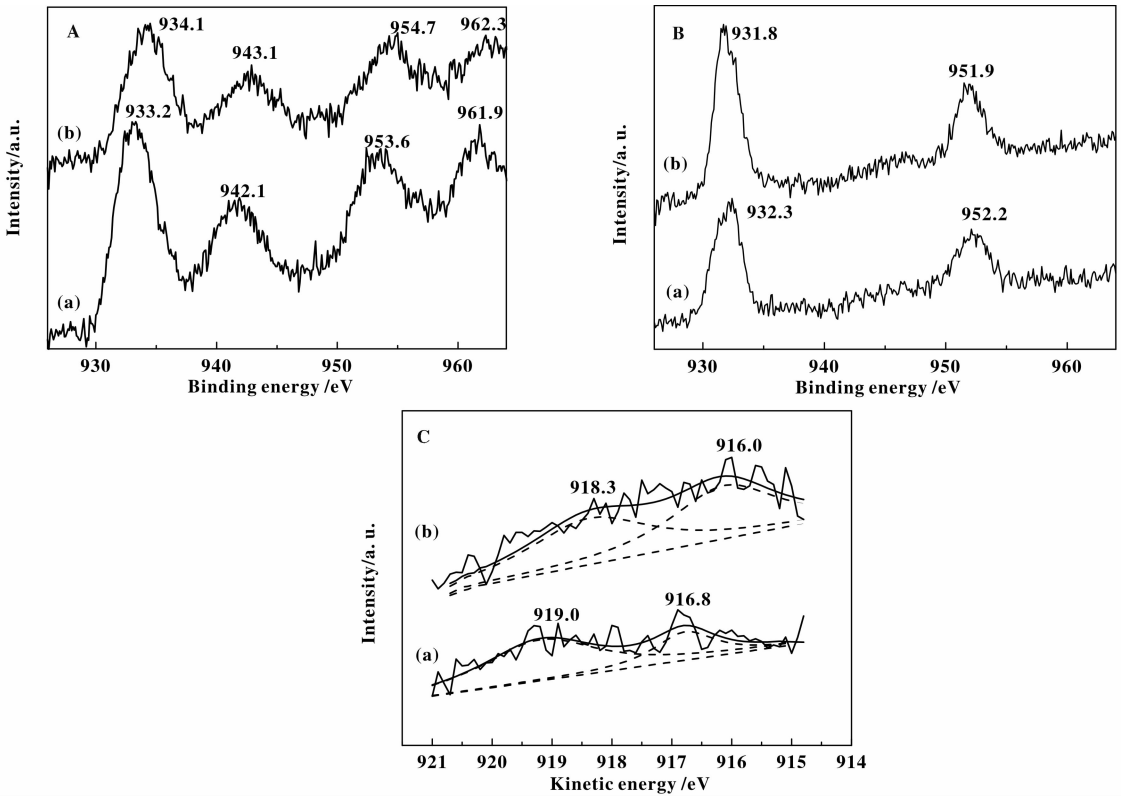

图 4（a）$CZZMn_0H$ 和（b）$CZZMn_1H$ 的 Cu 2p XPS 及 XAES CuLMM 谱图

Fig. 4 Cu 2p XPS and XAES CuLMM spectra of catalysts: (a) $CZZMn_0H$; (b) $CZZMn_1H$

(A): After dicalcination; (B): after reduction; (C) CuLMM spectra

说明 $CZZMn_0H$ 催化剂焙烧后 Cu 以 CuO 形式存在. 配体向金属的 3d 轨道电荷转移造成的振动跃迁是 Cu 的 2p 图谱存在卫星峰的原因[23]. 对于 $CZZMn_1H$ 催化剂，Cu $2p_{3/2}$ 峰结合能出现在 934.1 eV，且在 943.1 eV 存在一个特征卫星峰；Cu $2p_{1/2}$ 峰结合能出现在 954.7 eV，且在 962.3 eV 存在一个特征卫星峰. 对比可以发现，$CZZMn_1H$ 催化剂 Cu 2p 结合能均稍微增大，说明其 CuO 的化学环境发生了变化. Jones 等[24]认为此现象是由于 Cu 的外层电子密度减少的原因. 还原后的 $CZZMn_0H$ 催化剂其 Cu $2p_{3/2}$ 与 Cu $2p_{1/2}$ 峰结合能分别出现在 932.3 和 952.2 eV，而还原后的 $CZZMn_1H$ 的 Cu 2P 峰均向低偏移. 说明催化剂经过还原后 CuO 已经被完全还原为 Cu^0 或者 Cu^+，但因 Cu $2p_{3/2}$ 的 XPS 谱图中，Cu^+和 Cu^0 的结合能相差不大，因此为了进一步区分催化剂表面 Cu 的价态，对还原后催化剂进行了 Cu LMM 分析[25]. 俄歇图谱如图 4(C)所示，可以看出，还原后的催化剂在 919 和 916.8 eV 附近出现了 Cu 的动能俄歇峰，表明还原后的催化剂表面有 Cu^0 和 Cu^+ 共同存在. 经过计算，$CZZMn_0H$ 催化剂上 Cu^+/Cu^0 比为 0.368，而 $CZZMn_1H$ 催化剂上 Cu^+/Cu^0 比增大为 0.532，这说明 Mn 改性改变了催化剂还原后 Cu 物种的比例. 值得注意的是，此 XPS 测试并非原位进行，可能存在一定误差. 尽管学术界对于 CO_2 加氢合成甲醇过程中，铜基催化剂的活性中心还存在争议，目前较为普遍的观点认为 Cu^+、Cu^0 对催化活性均有贡献[26]. XPS 表征结果表明：加入 Mn 助剂后，可以调变催化剂活性物种的比例；结合表 1 实验结果，说明较高的 Cu^+/Cu^0 比是催化剂性能较好的原因之一.

3 结论

3.1 Mn 改性的 CuO-ZnO-ZrO_2/ HZSM-5 双功能催化剂性能与助剂锰的添加量有密切联系，适量锰的加入使表面酸性更为合适，提高二甲醚的选择性，降低副产物 CO 的选择性.

3.2 表征结果表明，加入 Mn 可以促进 CuO-ZnO-ZrO_2/ HZSM-5 催化剂中 CuO 的分散，并降低 CuO 的还原温度，增加催化剂的比表面积，提高 Cu^+/Cu^0 从而有利于提高催化剂的活性.

参考文献：

[1] Sardesai Abhay, Gunda Arun, Lee Sunggyu, *et al.* Carbon dioxide tonerance in the single-stage liquid-phase synthesis of dimethyl ether [J]. *Energy Sources*, 2000, **22**(1): 77-82.

[2] Ge Qing-jie (葛庆杰), Huang You-mei(黄友梅), Qiu Feng-yan(邱凤炎), *et al.* Direct synthesis of DME from CO_2 and H_2(CO_2 加氢直接制取二甲醚的研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*) (分子催化), 1997, **11**(4): 297-300.

[3] Meng Xiao-qiao(孟晓桥). The prospects of dimethyl ether as secondary energy(二甲醚作为二次能源的前景分析)[J]. Liaoning Chem Indus(辽宁化工), 2011, **40**(2): 174-175.

[4] Olah G A, Geoppert A, Surya Prakash G K. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons [J]. *J Org Chem*, 2009, **74** (2):487-498.

[5] Wang Dan-jun(王丹君), Tao Fu-rong(陶芙蓉), Zhao Hua-hua(赵华华), *et al.* Preparation of Cu/ZnO/ZrO_2 catalyst via coprecipitation ammonia evaporation of methanol synthesis from CO_2 and H_2($Cu/ZnO/ZrO_2$ 催化剂的共沉淀—蒸氨法制备及其对二氧化碳加氢制甲醇的研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*) (分子催化), 2011, **25**(2): 124-129.

[6] Cao Yong (曹 勇), Chen Li-fang(陈立芳), Dai Wei-lin(戴维林), *et al.* Preparation of high performance Cu/ZnO/ZrO_2 catalyst for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation by coprecipitation-reduction(沉淀还原法制备高性能 CO_2 加氢合成甲醇 Cu/ZnO/ZrO_2 催化剂)[J]. *Chem J Chin Univer*(高等学校化学学报), 2003, **24** (7): 1296-1298.

[7] Kong Xiu-qin (孔秀琴), Tang Xing-jiang(唐兴江), Xu Shan(许 珊), Wang Xiao-lai(王晓来). Preparation of CuO-ZnO/Al_2O_3 by Sol-gel auto-combustion method and its catalytic property for methanol synthesisfrom CO_2 hydrogenation (溶胶-凝胶自燃烧法制备的 CuO-ZnO/Al_2O_3 及催化二氧化碳加氢制甲醇的性能研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2013, **27**(2): 159-165.

[8] Venugopal A, Palgunadi J, Deog J K, *et al.* Dimethyl ether synthesis on the admixed catalysts of Cu-Zn-Al-*M* (*M*=Ga, La, Y, Zr) and γ-ZrO_2: the role of modifier [J]. *J Mol Catal A*: *Chem*, 2009, **302** (1/2): 20-27.

[9] Yin Xiu-li (阴秀丽), Chang Jie (常 杰), Wang Jun-feng (汪俊峰), *et al.* Methanol synthesis from CO/CO_2 hydrogenation over Cu/Zn/Al/MnOx catalyst (Cu/Zn/Al/MnOx 催化剂上 CO/CO_2 加氢合成甲醇特性研究)[J]. *J Fuel Chem Tech*(燃料化学学报), 2004, **32** (4): 492-497.

[10] Li Z, Li J Q, Dai M, *et al.* The effect of preparation method of the Cu-La_2O_3-ZrO_2/γ-Al_2O_3 hybrid catalysts on one-step synthesis of dimethyl ether from syngas[J]. *Fuel*, 2014, **121**: 173-177.

[11] Mao D S, Yang W M, Xia J C, *et al.* Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component. *J Catal*, 2005, **230**: 140-149.

[12] Guo X M, Mao D S, Lu G Z, *et al.* Glycine-nitrate combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO_2 catalysts for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation. *J Catal*, 2010, **271**: 178-185.

[13] Zhang Jian-xiang(张建祥), Zhao Yan-qiao(赵彦巧), Chen Ji-xiang(陈吉祥), *et al.* Study on direct synthesis of dimethyl ether by hydrogenation of carbon dioxide Ⅰ. effects of precipitation agent on structure and properties of catalyst(二氧化碳加氢直接合成二甲醚催化剂的研究Ⅰ. 沉淀剂对催化剂结构和性能的影响)[J]. *J Fuel Chem Tech*(燃料化学学报), 2003, **31**(5): 444-447.

[14] Zhao Yan-qiao (赵彦巧), Chen Ji-xiang (陈吉祥), Zhang Jian-xiang(张建祥), *et al.* Study on direct synthesis of dimethyl ether from carbon dioxide hydrogenation-effects of precipitation order on st ructure and properties of catalyst(CO_2 加氢直接合成二甲醚催化剂的研究—沉淀次序对复合催化剂结构和性能的影响)[J]. *Natural Gas Chem Ind*(天然气化工), 2006, **31** (3): 5-8.

[15] Sun K P, Lu W W, Wang M, Xu X L. Low-temperature synthesis of DME from CO_2/H_2 over Pd-modified CuO-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2/HZSM-5 catalysts [J]. *Catal Commu*, 2004, (5): 367-370.

[16] Bonura G, Cordaro M, Spadaro L, *et al.* Hybrid Cu-

ZnO-ZrO_2/HZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO_2 hydrogenation [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2013, **140/141**: 16-24.

[17] Zhang Su-juan (张素娟), Wu Jing (吴 静), Feng Xiao-bing (冯小兵), *et al.* Preparation of CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether by solid grinding-combustion method (固态研磨-燃烧法制 CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 二甲醚合成催化剂) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 445-451.

[18] Zhang L X, Zhang Y C, Chen S Y. Effect of promoter SiO_2, TiO_2, or SiO_2-TiO_2 on the performance of CuO-ZnO-Al_2O_3 catalyst for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2012, **118/123**: 415-416.

[19] Wu Ying(吴 瑛), Wu Bin-fu(吴彬福), Wang Hai-tao (王海涛), Wu Ting-hua(吴廷华). Effect of MnOx on the Cu/Zn/Al_2O_3 catalyst of methanol synthesis (MnOx 助剂对 CO_2 加氢合成甲醇催化剂 Cu/Zn/Al_2O_3 的改性作用) [J]. J Zhejiang Normal University (Nat Sci) (浙江师范大学学报(自然科学版)), 2008, **31**(1): 55-59.

[20] An Xin, Zuo Yi-Zan, Zhang Qiang, *et al.* Dimethyl ether synthesis from CO_2 hydrogenation on a CuO-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2/HZSM-5 bifunctional catalyst [J]. Ind Eng Chem Res, 2008, **47** (17): 6547-6554.

[21] Fang De-ren(房德仁), Liu Zhong-min(刘中民), Xu Xiu-feng(徐秀峰), *et al.* Influence of aging time on the properties of CuO/ZnO/Al_2O_3 catalysts for methanol synthesis (老化时间对 CuO/ZnO/Al_2O_3 合成甲醇催化性能的影响) [J]. *J Fuel Chem Tech* (燃料化学学报), 2006, **34** (1): 96-99.

[22] Zhang Ya-jing (张雅静), Deng Ju-lei (邓据磊), Wu Jing (吴 静), *et al.* Influence of precipitators on catalysts for synthesis of dimethyl ether prepared by suspended coprecipitation method(沉淀剂对悬浮共沉淀法制备二甲醚催化剂的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27** (1): 43-48.

[23] Toyir J, Ram′irez de la Piscina P, Fierro J L G, Homs N. Catalytic performance for CO_2 conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influnce of metallic perecursors [J]. *Appl Catal B*, 2001, **34** (4): 255-266.

[24] Jones S D, Neal L M, Everett M L, *et al.* Characterization of ZrO_2-Promoted Cu/ZnO/nano-Al_2O_3 methanol steam reforming catalysts [J]. *Appl Surf Sci*, 2010, **256** (24): 7345-7453.

[25] Yi An-yuan (伊安远). The building and applied research in gas-phase hydrogenation of dimethyl oxalate of new nano-copper catalytic material (新型纳米铜基催化材料的构筑及其在草酸二甲酯气相加氢反应中的应用研究) [D]. Tianjin (天津). Fudan University (复旦大学). 2011.

[26] Natesakhawat S, Lekse J W, Baltrus J P, *et al.* Active sites and structure-activity relationships of copper-based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol [J]. *ACS Catal*, 2012, **2**: 1667-1676.

Effect of Mn Promoter on Structure and Properties of Mn Modified CuO-ZnO-ZrO_2 /HZSM-5 Catalysts for Synthesis of Dimethyl Ether from CO_2 Hydrogenation

ZHANG Ya-jing, LI De-bao, JIANG Dan, ZHU Yuan, WU Yu, ZHANG Su-juan, WANG Kang-jun, WU Jing*

(*College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning* 110142, *China*)

Abstract: Mn modified CuO-ZnO-ZrO_2/HZSM-5 catalysts for dimethyl ether synthesis from hydrogenation of CO_2 were directly prepared by parallel-flow-coprecipitation method, using anhydrous ethanol as solvent, and oxalic acid as precipitator. The catalytic performance of the catalyst was studied. The influence of Mn content was investigated. XRD, BET, TPR and NH_3-TPD were employed to investigate the surface structure and performance of the catalysts. The results indicated 1% MnOx modified catalyst could provide a suitable surface acidity, exhibited higher DME selectivity and lower CO selectivity since Mn addition can promote disperse of ZnO and CuO, decrease the reduce temperature of CuO, increase the specific surface area and therefore promote the conversion of CO_2 and improve the activity of the catalyst.

Key words: CO_2 hydrogenation; CuO-ZnO-ZrO_2/ HZSM-5 catalyst; Mn promoter